

学校编码: 10384

密级_____

学号: 22420081151466

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

厦门湾雨水中的溶解有机物及其光谱表征

**Dissolved Organic Matter of Rainwater in Xiamen Bay and
its Spectroscopic Characterization**

邓荀

指导教师姓名: 郭卫东 教授

专 业 名 称: 海洋化学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论	1 -
1.1 雨水中溶解有机物的来源、组成及含量变化	2 -
1.1.1 雨水中溶解有机物的来源	2 -
1.1.2 雨水中溶解有机碳的组成	3 -
1.1.3 雨水中溶解有机碳的含量	4 -
1.2 雨水中溶解有机物的光学性质	5 -
1.2.1 雨水 CDOM 的光吸收性质	5 -
1.2.2 雨水 CDOM 的荧光光谱特性	6 -
1.3 雨水 DOM 及其光学性质的研究意义.....	7 -
1.3.1 雨水 DOM 沉降对海洋生态系统的影响	7 -
1.3.2 雨水 CDOM 对大气环境的影响	8 -
1.4 研究内容与目的	8 -
第二章 研究区域及方法	10 -
2.1 研究区域概况	10 -
2.1.1 厦门湾概况	10 -
2.1.2 九龙江口及流域概况	10 -
2.1.3 厦门地区降雨特征	10 -
2.1.4 厦门地区雨水酸度概况	12 -
2.2 厦门地区降雨事件的空气逆向轨迹分析	12 -
2.3 样品的采集与预处理	15 -
2.3.1 样品的采集	15 -
2.3.2 样品的预处理与保存	16 -
2.3.3 样品采集的质控	16 -
2.4 pH 对雨水 CDOM 的影响实验	16 -

2.5 样品的分析及数据处理	16 -
2.5.1 TOC 及 DOC 的测定	16 -
2.5.2 CDOM 吸收光谱分析及数据处理	17 -
2.5.3 CDOM 的三维荧光光谱 (EEM) 分析	17 -
2.5.4 EEM 的平行因子 (PARAFAC) 解析	17 -
2.5.5 荧光指数	18 -
2.5.6 其他参数的测定	19 -
第三章 雨水中溶解有机碳的季节变化及通量	20 -
3.1 厦门雨水中 DOC 和 TOC 的特征	20 -
3.2 厦门地区湿沉降中 DOC 的季节变化	21 -
3.3 小结	25 -
第四章 雨水 CDOM 的光学特性	26 -
4.1 雨水 CDOM 的吸收特征	26 -
4.1.1 CDOM 的吸收光谱	26 -
4.1.2 厦门雨水 CDOM 的光谱斜率 S	27 -
4.1.3 厦门雨水中 CDOM 的吸收系数 a_{300}	28 -
4.2 雨水 CDOM 的荧光特性	29 -
4.2.1 PARAFAC 解析结果	29 -
4.2.2 CDOM 荧光组分的季节变化	31 -
4.2.3 厦门雨水 CDOM 荧光组分的来源分析	33 -
4.2.4 CDOM 各荧光组分的相关性及主成分主成分分析	36 -
4.3 小结	37 -
第五章 雨水 CDOM 的光学特征的影响因素	39 -
5.1 pH 的影响	39 -
5.1.1 pH 值变化对雨水 DOM 荧光组分强度的影响	39 -
5.1.2 pH 值改变对雨水 DOM 荧光组分相对比例的影响	41 -
5.1.3 pH 变化对雨水 DOM 若干荧光光谱指标的影响	42 -
5.2 降雨过程的影响	43 -
5.2.1 雨水 CDOM 浓度与降雨量的相关性	43 -

5.2.2 a_{300} 在降雨过程中的变化规律	- 44 -
5.2.3 降雨过程对荧光组分的影响	- 45 -
5.3 小结.....	- 47 -
第六章 总结与展望	- 48 -
6.1 结语.....	- 48 -
6.2 研究不足与展望	- 49 -
参考文献.....	- 50 -
攻读硕士学位期间学术论文发表情况	- 57 -
致 谢.....	- 58 -

Contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Overview of DOC in rain	2
1.1.1 Source of DOC in rain	2
1.1.2 Composition of DOC in rain.....	3
1.1.3 Concentration of DOC in rain.....	4
1.2 Spectroscopic characterization of DOM in rain	5
1.2.1 Absorption spectrum of DOM in rain	5
1.2.2 Fluorescence spectrum of DOM in rain.....	6
1.3 Significance of DOM and its spectroscopic characterization.....	7
1.3.1 Flux of DOC in rain to ocean.....	7
1.3.2 Bioavailability of DOM in rain.....	8
1.4 Research topics and goals.....	8
Chapter 2 Research Area and Methods.....	10
2.1 Research area and methods	10
2.1.1 Xiamen Bay	10
2.1.2 Jiulong River and Jiulong Estuary	10
2.1.3 Characteristic of rainfall in Xiamen.....	10
2.1.4 The pH of rain in Xiamen	12
2.2 Backward trajectory analysis	12
2.3 Sample and pretreatment.....	15
2.3.1 Sample	15
2.3.2 Pretreatment	16
2.3.3 Sample quality control	16
2.4 pH influence experiment	16
2.5 Sample analysis and data processing	16
2.5.1 TOC and DOC sample analysis	16
2.5.2 Absorption spectroscopy and data processing	17

2.5.3 EEMs analysis of CDOM	17
2.5.4 Parallel Factor Analysis	17
2.5.5 Fluorescence Index	18
2.5.6 Other analysis	19
Chapter 3 The Characteristic of DOC in Rainwater	20
3.1 The characteristic of DOC in rainwater	20
3.2 Seasonal variation of DOC in rainwater.....	21
3.3 Summary.....	25
Chapter 4 Spectroscopic Characterization of DOM in Rainwater ..	26
4.1 Absorption spectroscopy of DOM in rainwater	26
4.1.1 Absorption spectrum of DOM in rainwater	26
4.1.2 Spectrum slope of DOM in rainwater	27
4.1.3 a_{300} of DOM in rainwater.....	28
4.2 Fluorescence spectroscopy of DOM in rainwater	29
4.2.1 PARAFAC.....	29
4.2.2 Seasonal variation of CDOM fluorescent components	31
4.2.3 Source of CDOM fluorescent components.....	33
4.2.4 Correlation of fluorescent components and a_{300}	36
4.3 Summary.....	37
Chapter 5 Influence on Spectroscopic Characterization of DOM...39	
5.1 Influence of pH.....	39
5.1.1 Influence of pH variation on rainwater CDOM components	39
5.1.2 Influence of pH variation on composition ratio of CDOM	41
5.1.3 Influence of pH variation on fluorescence index.....	42
5.2 Influence of rain process	43
5.2.1 Correlation of concentration of CDOM and rainfall	43
5.2.2 Fluorescent components variation of a_{300} in rain process.....	44
5.2.3 Variation of fluorescent components in rain process	45
5.3 Summary.....	47
Chapter 6 Conclusions and future works	48
6.1 Conclusions.....	48
6.2 Limitations and future works	49
References	50

Publications	57
Acknowledgments	58

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

大气沉降是全球物质迁移、循环的一个关键环节。作为地表水环境中一种重要的活性碳组分，溶解有机物（DOM）在雨水中的含量分布及其时空变化，对探讨大气沉降途径在全球碳循环中所起的作用具有非常重要的意义。本论文于 2008 年 1 月至 2009 年 4 月在厦门湾定点站位进行了雨水样品的连续采样观测，研究了厦门湾雨水中溶解有机碳的含量分布、沉降通量及其季节性变化特征，并利用吸收光谱以及三维荧光光谱分析技术对雨水中 DOM 的性质进行了光谱表征，得到以下主要结论：

厦门雨水中 DOC 的浓度平均为 $143.56 \mu\text{molCL}^{-1}$ ，该值低于中国北方内陆地区的 DOC 含量，但是高于世界上其他沿海城市。厦门地区雨水 DOC 浓度存在明显的季节性变化，春季高于夏季和秋季。根据逆轨迹分析，季风是导致其季节性变化的主要原因。厦门地区雨水 DOC 的入海通量约为 $1.1 \times 10^{10} \text{gCyr}^{-1}$ ，是该地区河流九龙江 DOC 入海通量的一半，表明在中国东南沿海地区，降雨也是近海 DOC 储库的一个重要来源。

吸收系数 a_{300} 范围是 $0.067\text{--}3.78 \text{m}^{-1}$ ，加权平均值为 1.07m^{-1} 。光谱斜率 $S_{270-350}$ 范围是 $5.1\text{--}41.6 \mu\text{m}^{-1}$ ，加权平均值为 $23.0 \mu\text{m}^{-1}$ 。吸收系数 a_{300} 和光谱斜率 $S_{270-350}$ 范围较大，表明雨水中 DOM 组成复杂。雨水中 CDOM 相对含量存在明显的季节变化，秋冬雨中 CDOM 含量较高且相对分子重量较大，其次为春雨和台风雨，梅雨中 CDOM 含量最低且相对分子量较小。

用 PARAFAC 模型分析厦门地区雨水样品，识别出了 7 个荧光组分，包括 4 个类腐殖质组分（C1、C3、C4、C5），两个类蛋白质组分（C2、C7）以及一个雨水特有组分（C6）。厦门雨水 DOM 的三类荧光指数（FI，HIX，BIX）指向一致，即雨水 DOM 的腐殖化程度较低，同时类蛋白质组分（C2、C7）在厦门雨水 DOM 中所占的比例较高。因此，厦门雨水 DOM 的生物可利用性较高。不同气团轨迹来源的雨水 DOM 中 7 个荧光组分呈现不同比例，因此，荧光光谱可以为提供简单快捷的方法确定雨水样品的来源轨迹。

雨水中类腐殖质、类蛋白质组分随 pH 值的变化呈现明显不同的变化规律。

荧光指数 (FI)、腐殖化指数 (HIX) 和自生源指标 (BIX) 也都受到 pH 值变化的影响。本研究表明, 在雨水 DOM 光谱研究中, 应同时测定、报道样品的 pH 值以便评估雨水荧光特性的“pH 效应”。雨季时, 降雨频率高, DOM 在大气中停留时间短, 充沛的降水对 CDOM 含量起到了稀释的作用; 在其他干燥少雨的季节中, 降雨稀少会导致雨水中 CDOM 的浓度增加。雨水 DOM 的荧光组分在降雨过程中变现出不同的去除速率。

关键字: 溶解有机物; 三维荧光光谱; 雨水; 平行因子分析

Abstract

The atmospheric deposition of rainwater dissolved organic matter (DOM) plays an important role in global carbon cycle, which represents a significant carbon flux pathway from atmosphere to the terrestrial or ocean ecosystems. In this study, rain samples were collected from January in 2008 to April in 2009. The goal of this paper was to study on the characteristics of DOC in rain and its flux into ocean, and discuss its spectroscopic characterization of DOM in rain with absorption and fluorescence spectra.

The DOC concentrations of Xiamen rainwater ranged from 22.45 to 559.13 μmolCL^{-1} , with a volume-weighted average (VWA) DOC of 143.56 μmolCL^{-1} , which was lower than that in Northern China but higher than that in other costal areas. There was obvious seasonality in DOC concentration which was higher in Spring than Summer and Autumn. The estimated flux of DOC in rainwater into ocean was $1.1 \times 10^{10} \text{ gCyr}^{-1}$, which was equal to half of flux of DOC in Jiulong river. It was indicated that wet deposition was a significant source of DOC in coastal waters.

The range of a_{300} was from 0.067-3.78 m^{-1} with (VWA) a_{300} of 1.07 m^{-1} ; the range of $S_{270-350}$ was from 5.1-41.6 μm^{-1} with (VWA) $S_{270-350}$ of 23.0 μm^{-1} . Wider range of a_{300} and $S_{270-350}$ showed that the composition of DOM in rainwater was more complex. There was also remarkable seasonality in amount of DOM in rain. There was higher amount of DOM and lower $S_{270-350}$ in Autumn&Winter rain; then spring and typhoon rain; while there was lowest amount of DOM in Mei-yu rainwater.

Seven fluorescent components were identified by PARAFAC for Xiamen rainwater CDOM: four humic-like components (C1, C3, C4 and C5), two protein-like components (C2, C7) and one unknown component (C6) which was only observed in rainwater. Three fluorescent index (FI, HIX, BIX) responded that DOM of rainwater was weak humic character and important recent autochthonous component and composition ratio of protein-like components was higher as well. Thus, DOM of rainwater was labile or refractory.

As pH values of the sample increasing, humic-like components and protein-like components showed different variation tendency. In addition, the fluorescence index (FI), humification index (HIX) and the index of recent autochthonous contribution

(BIX) were also affected by pH perturbation. It is therefore recommended that the pH of rainwater samples should be measured and reported in future studies, to effectively evaluate such 'pH effects' on rainwater DOM fluorescence characteristics. During wet season, the residence time of DOM in atmosphere was short and plentiful rainfall could play a dilution role on the concentration of DOM in rain; during dry season, rare rainfall could increase the concentration of DOM. In addition, the obliterate rates of seven fluorescent components by rainwater were different, which was depended on the hydrophilicity of these component

Key words: Dissolved organic matter (DOM); rainwater; Excitation emission matrix luorescence spectroscopy (EEM); Parallel factor analysis (PARAFAC)

第一章 绪 论

众所周知,碳是最重要的生源要素之一,在生物圈、岩石圈、大气圈和水圈之间往复循环,并以各种形态贯穿于生命的全过程。作为全球气候变化与地球科学研究的热点,碳循环研究对于整个生物地球化学循环都具有重要的意义。海洋是世界上最大的碳储存库之一,海水中总碳(TC)的贮量约为大气中 CO_2 贮量的50倍,而溶解有机碳(DOC)的含量则与大气 CO_2 的贮量相当,它可在1000-10000年的时间尺度上影响大气中二氧化碳的丰度变化,从而对气候变化产生影响,因此海洋有机碳循环研究成为近期海洋生物地球化学的重要内容之一,而海水中溶解有机碳的来源及输入通量是其中的一个关键环节。

海洋中溶解有机物(DOM)的来源主要包括外源输入和内部自生来源。内部来源主要来源于海洋初级生产过程,而外部来源一般认为主要有陆地径流输入以及海底沉积物中有机碳的再悬浮贡献。大气沉降也是海洋中外源物质输入的一种重要途径(Duce et al., 1982; Duce et al., 1991; Guerzoni et al., 1999; Wallace et al., 2008),在近海海域,大气干湿沉降是海区营养盐(例如N、P)的重要来源之一,而在远洋海域,这种途径几乎是一些对海洋初级生产力有重要意义的痕量营养要素(例如Fe)的唯一来源。近十年来,有关这种途径对海洋有机碳输送的贡献也开始受到关注。Willey等(2000)通过对全球若干采样点雨水DOC含量以及沉降通量的估算发现,全球溶解有机碳(DOC)的湿沉降通量达到400 Tg C y^{-1} ,其中输入海洋的溶解有机碳通量为90 Tg C y^{-1} ,这个数值与通过河流输入海洋的溶解有机碳通量在同一数量级上。这表明,大气沉降在全球有机碳循环中也起着不可忽视的重要作用。此外,Avery等(2003)的研究发现,与河流中的DOM相比,雨水中的DOM具有高得多的生物可利用性,因此大气沉降的DOM有可能比河水DOM对近海海洋生态系统有更为明显的影响。开展近海雨水DOM含量分布及其季节性变化、DOC入海通量等的研究,对更深入的揭示近海碳循环规律以及大气沉降对海洋生态系统的影响有着重要的意义。

雨水中DOM的组成特征是另一个需要深入探究的课题。世界各地大量的雨水观测资料都表明,雨水中的的确确含有数量可观的DOM(Willey et al., 2000;

Kieber et al.,2006), 并且在不少情况下, 其浓度甚至远远高于河、海水等其他天然水体。雨水中这些 DOM 的来源是什么? 其组成与河水、海水等其他天然水体中的 DOM 的组成是否一致? 如果不完全一致, 其主要的组成差异是什么? 控制雨水 DOM 组成及其分布变化的主要因素是什么? 回答这些问题对研究雨水 DOM 在碳循环中所起的作用、雨水沉降对地表水生态系统的影响有重要深远意义。诚然, 由于自然界中 DOM 的组成非常复杂, 依靠现有的分析测试手段, 还无法完全获取它们的所有组分信息, 但即使是一些有限的信息, 也提供了追踪其来源、迁移、转化的重要线索。在这方面, 色谱分析、核磁共振(NMR)等方法已经应用于雨水 DOM 组成的研究中(Kieber et al., 2006; Miller et al., 2009), 但这些技术操作相对比较繁琐, 需要大量的前处理, 不适用于进行大批量雨水样品中 DOM 组成的表征。近二十年来, 三维荧光光谱技术以其简便、快速等优点开始广泛应用于 DOM 的定性与定量研究中, Kieber 等(2006)则率先将这种技术以及吸收光谱分析方法应用于雨水 DOM 的表征研究中, 获取了有关雨水 DOM 发色团以及荧光团等组成的有用信息。Stemdon 等(2003; 2008)提出利用平行因子分析(parallel factor analysis, PARAFAC)模型可以更客观地识别和提取 DOM 的荧光组分信息。因此, 对雨水 DOM 进行三维荧光光谱分析, 并对荧光谱图进行平行因子分析处理, 无疑将有助于更好地揭示结构和组成复杂的雨水 DOM 的组成信息, 这对深入开展雨水 DOM 的生物地球化学过程及其环境效应研究有重要意义。

1.1 雨水中溶解有机物的来源、组成及含量变化

1.1.1 雨水中溶解有机物的来源

大气中的物质主要通过干沉降和湿沉降两种方式输送到海洋环境中。这些物质主要有以下几个来源: (1) 陆地沙尘来源: 陆地岩石矿物经风化作用产生的碎屑粒子, 在大气风场的作用下, 可以长距离输送到近海乃至遥远的开阔大洋, 撒哈拉沙漠、中亚沙漠等各大洲的干旱、半干旱地区是陆源沙尘的主要源区; (2) 海洋来源: 海洋通过波浪溅射以及微表层的气泡破裂等过程将大量海盐气溶胶输送到大气中; (3) 生源颗粒物: 生物生长以及生物质燃烧可以将生源物质排放到

大气层中；(4) 火山喷发：火山的喷发可以将大量火山灰等物质在短时间尺度喷发到大气层中，不仅对大气环境产生显著影响，而且还会干扰航空运输，比如2010年冰岛火山的喷发；(5) 人类活动：人为活动已成为大气颗粒物质的重要来源；(6) 大气中气-粒转化过程形成的二次颗粒物。

雨水中 DOM 的来源大体上与上述过程类似。早期的研究发现，陆源雨水中 DOC 含量高而海洋雨水中 DOC 含量低，推测陆源雨水中 DOC 的高含量很可能来自于化石燃料的不完全燃烧 (Willey et al., 2000)。Avery 等 (2006) 利用 ^{13}C 、 ^{14}C 等同位素分析方法发现，雨水中的 DOC 包括化石燃料燃烧、海洋来源及生物物质来源。此外，其他研究发现，某些大气化学过程也能产生 DOC，如云内过程和非均相反应 (Kerminen et al., 1997; Blando and Turpin, 2000)。

1.1.2 雨水中溶解有机碳的组成

大气环境中的溶解有机物是具有亲水性基团且分子量较低的有机物，由于其易溶于水也被称为水溶性有机物 (WSOC)。近年来的研究发现，有机酸（包括乙酸，甲酸，乳酸，草酸，丙酮酸，丙二酸，琥珀酸，甲磺酸等）是大气降水中溶解有机碳的主要成分之一。Tang (1998) 采集并分析了美国威灵顿地区的雨水样品，发现有机酸的含量达到DOC含量的40%。Avery等 (2006) 从1996年9月到1998年5月在同一区域进行采样，进一步分析雨水中有有机酸的组成，发现其中甲酸和乙酸的浓度之和占到总有机酸浓度的75%，而甲醛、乙醛和氨基酸则分别占3%、5%和2%，而氨基酸的组分则包括甘氨酸，丙氨酸，缬氨酸，酪氨酸，丝氨酸，苏氨酸，天冬氨酸，谷氨酸，组氨酸，精氨酸，天冬酰胺和谷氨酸盐。除了有机酸外，吸收和荧光光谱分析发现，类腐殖质物质也是雨水DOM的一个重要组分 (Kieber et al., 2006)。Facchini等 (1999) 等研究发现，在Po Valley的雾水中，腐殖质类和其他水溶性大分子有机物约占溶解有机碳的40%左右。Willey等 (2000) 发现，有些地区的雨水中，带有羧基的挥发性有机碳 (VOC) 是DOM的一个重要组成成分。总体而言，大气降水中已经定性的有机组分还相当有限，至少还有一半以上的组分特征尚未被确定 (Willey et al., 2000)。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库